

---

## Destillationsverfahren

---

### **Beschreibung:**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren der Destillation, insbesondere von Ethanol aus einer Maische.

Bei einem herkömmlichen Verfahren der Destillation und Dehydrierung von Ethanol aus einer Biermaische, nach einer Fermentation etwa 10% Ethanol, 85% Wasser und 5% Feststoffe aufweisend, wird diese vorgewärmt einer ersten Destillationskolonne zugeführt. In der ersten Destillationskolonne wird die Maische eingedampft, wodurch Festbestandteile als Sumpfprodukt mit Wasser abgeführt werden können. Ein Teil dieses Sumpfproduktes wird üblicherweise der Destillationskolonne nach einer Erwärmung wieder zurückgeführt (Reboiler).

Das erste dampfförmige Destillat, noch enthaltend Wasser, Ethanol und Fuselöle wird, ggf. über einen Sammel- und Mischtank, einer zweiten Destillationskolonne zugeführt, die als Rektifizierkolonne ausgebildet ist. In dieser Rektifizierkolonne erfolgt eine weitergehende Trennung, bei der die Fuselöle in einem Seitenstrom abgeführt werden. Von dem in der zweiten Destillationskolonne ausgefällten Wasser als Sumpfprodukt wird ein geringer Anteil nach Erwärmung erneut der Rektifizierkolonne zurückgeführt (Reboiler) und im Übrigen ebenfalls abgeführt, so dass es aus dem Produktionsprozess ausscheidet. Das Destillat der zweiten Destillationskolonne, nach wie vor Wasser und Ethanol enthaltend, kann teilweise der ersten und zweiten

Destillationskolonne wieder zurückgeführt werden, ggf. über den bereits erwähnten Sammeltank.

Die überwiegende Menge der das zweite Destillat darstellenden  
5 Ethanol-Wassermischung von etwa 95% Ethanol und 5% Wasser erfährt eine letzte Dehydrierung, um möglichst reines Ethanol von einem Reinheitsgrad von 99 bis 99,8% zu erhalten. Diese letzte Dehydrierung erfolgt mittels molekularwirkender Siebe,  
10 bei denen kristalline Zeolithe schwammartig H<sub>2</sub>O Moleküle adsorbieren.

Die Zeolithe eines Molekularsiebes sind allerdings rasch wassergesättigt. Für eine gleich bleibende Dehydrierung müssen daher wassergesättigte Zeolithe regeneriert werden.  
15 Infolge finden Molekularsiebe regelmäßig paarweise Verwendung. Es kann dann von einem ersten, aktiven Molekularsieb hochreines Ethanol zur Verfügung gestellt werden, das auch für die Regenerierung eines zweiten, passiven Molekularsiebes herangezogen werden kann. Bei der  
20 Regenerierung eines passiven Molekularsiebes kann das dort verwendete Ethanol einer Destillationskolonne zurückgeführt werden, wobei dieser Rückstrom ca. 30% des erhaltenen reinen Ethanols des aktiven Molekularsiebes betragen kann. Hierbei verursacht der ständige Wechsel der Druckbelastung der  
25 Molekularsiebe einen staubförmigen Abrieb des Füllmaterials. Dies belastet nachgeschaltete Anlagenstufen, die periodisch vollständig zu ersetzen sind. Dies schlägt sich in Investitions- und Betriebskosten nachteilig nieder.  
30 Die Dehydrierung von Ethanol ist ein energieintensiver Prozess. Insbesondere die Eindampfung der Maische in der ersten Destillationskolonne wie auch die Notwendigkeit großer Rücklaufmengen der Destillate verursachen erhebliche Betriebs- und Investitionskosten. Auch ist ein hoher  
35 Reinheitsgrad von ca. 90-95% Ethanol des

Ethanol-Wassergemischs vor einer Behandlung mit Molekularsieben notwendig, wozu apparatetechnisch und betriebskostenmäßig sehr aufwändig das Stoffgemisch möglichst nahe an den azetropen Punkt heran rektifiziert werden muß.

5 Infolgedessen sind in der Rektifizierkolonne eine Vielzahl von Trennstufen und ein hoher Rücklauf erforderlich.

Vor diesem technischen Hintergrund macht die Erfindung es sich zur Aufgabe, ein Verfahren der Destillation zur 10 Verfügung zu stellen, durch das die Wirtschaftlichkeit insbesondere bei der Dehydrierung von Ethanol aus einer Maische, deutlich verbessert wird.

Zur Lösung dieser technischen Problematik wird bei einem 15 Verfahren der Destillation, insbesondere von Ethanol aus einer Maische, bei dem ein Zulauf einer ersten Destillationskolonne, vielfach Stripper genannt, und ein Destillat der ersten Destillationskolonne einer zweiten Destillationskolonne, einer Rektifizierkolonne, zugeführt 20 wird, gem. des Anspruchs 1 darauf abgestellt, dass in einem ersten und/oder letzten Verfahrensschritt eine Reinigung des Zulaufs und/oder eines Destillats der zweiten Destillationskolonne mittels eines Membran-Trennverfahrens erfolgt.

25 Membran-Trennverfahren sind in vielfältigen Ausführungsformen bekannt und bewährt. In vorteilhafter Weise finden bei den meisten Membran-Trennverfahren während der Trennung keine Phasenänderungen des behandelten Produkts statt und werden 30 von daher keine latenten Energiemengen bewegt. Darüber hinaus sind die Membrane selbst gegenüber den Komponenten der Stoffmischung inert, wodurch keine zusätzliche Verunreinigung durch stoffliche Trennhilfsmittel im Produkt erfolgt. Damit entfällt auch eine nachfolgende Reinigung des Produkts von 35 den Verunreinigungen durch solche Trennhilfsmittel. Eine

Regenerierung derartiger Trennvorrichtungen ist darüber hinaus nicht von Nöten.

Bevorzugt finden als Membran-Trennverfahren die sogenannten Membranverfahren und von diesen insbesondere für eine Behandlung des Zulaufs, insbesondere einer Biermaische bei der Erzeugung von Ethanol, eine Membranfiltration Verwendung. Durch diese Membranfiltration bspw. der Maische wird ein rein flüssiges Ethanol-Wasser-Fuselölgemisch dann als Permeat zur Verfügung gestellt. Das verbleibende Retentat mit einem erhöhten Maischebreianteil wird bevorzugt nach einer Vorwärmung in üblicher Weise der ersten Destillationskolonne zugeführt.

In vorteilhafter Weise kann eine dynamische Cross Flow Membranfiltration Verwendung finden. Bei dieser Technik sind auf rotierenden Hohlwellen Membranscheiben montiert, wobei sich die Membranscheiben der verschiedenen Wellen überlappen.

Die Membranscheiben werden von außen von einem Produkt angeströmt und es dringt das Permeat durch die Membran in das Innere der Scheibe und wird durch die Hohlwelle abgeführt.

Durch die durch die Rotation der Scheiben hervorgerufene Relativgeschwindigkeit zwischen diesen und dem Produkt sowie die großen Turbulenzen in den Bereichen der Überlappung von Membranscheiben werden Membranverschmutzungen oder

Verblockungen deutlich reduziert. Daraus resultiert eine erhöhte spezifische Permeatleistung und ein reduzierter Energieverbrauch pro Einheit Permeat. Darüber hinaus sind die Reinigungszyklen deutlich länger als bei anderen Membranverfahren, wodurch die Verfügbarkeit erhöht wird und die Betriebskosten gesenkt werden.

Das Permeat des Membran-Trennverfahrens des Zulaufs wird direkt, unter Umgehung der ersten Destillierkolonne, der zweiten Destillationskolonne zugeführt. Insbesondere bei der

Herstellung von Ethanol aus einer Biermaische weist das Permeat des Membran-Trennverfahrens bereits im Wesentlichen die selbe Zusammensetzung auf wie das Destillat der ersten Destillationskolonne. Das Permeat muß daher die Prozessstufe der ersten Destillationskolonne nicht durchlaufen und kann direkt der zweiten Destillationskolonne zugeführt werden.

Damit erfolgt bereits eine erhebliche Energieeinsparung, da dieses der zweiten Destillationskolonne zugeführte Permeat nicht mehr in der ersten Destillationskolonne nach herkömmlichen Verfahren vollständig verdampft werden muß. Dies gilt insbesondere dann, wenn das Mengenverhältnis des Retentats zu dem Permeat zwischen 1 und 8

Verfahrenstechnisch von Vorteil ist weiter, wenn das Permeat des Membran-Trennverfahrens des Zulaufs mit dem ersten Destillat als Gemisch der zweiten Destillationskolonne zugeführt wird. Infolge dieser Maßnahme erfolgt die Beschickung der zweiten Destillationskolonne gleichmäßig geregelt und können Ausstoßschwankungen der ersten Destillationskolonne und des Membran-Trennverfahrens ausgeglichen werden. Alternativ kann das Permeat des Membran-Trennverfahrens des Zulaufs und das Destillat der ersten Destillationskolonne jeweils gesondert der zweiten Destillationskolonne zugeführt werden.

Je nach Ausgestaltung des Verfahrens nach der Erfindung wird das Gemisch als Zulauf oder das jeweils gesondert zugeführte Permeat und/oder das Destillat der ersten Destillationskolonne der zweiten Destillationskolonne vergleichsweise heiß zugeführt werden, bspw. mit einer Temperatur von 120°C, aber bevorzugt weitestgehend als flüssige Phase vorliegend im Gegensatz zu einer Zuführung dampfförmig am Taupunkt gem. des Standes der Technik. Es

heißt dies, dass das Gemisch flüssig am Siedepunkt gehalten ist.

5 In der zweiten Destillationskolonne tritt im Sumpfauslaß Wasser in der flüssigen Phase aus. Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es daher in vorteilhafter Weise weiter ermöglicht, dass der Wasseranteil des Permeats des Membran-Trennverfahrens des Zulaufs in der zweiten Destillationskolonne in einer flüssigen Phase verbleibt. In  
10 der zweiten Destillationskolonne bedarf es deshalb nur noch eines Verdampfens des Ethanolanteils des zugeführten Gemischs. Gegenüber herkömmlichen Verfahren kann die Verdampfungsenergie des Wasseranteils eingespart werden, da das Wasser als flüssige Phase, nicht mehr dampfförmig, in die  
15 zweite Destillationskolonne eingebracht wird und dort auch in der flüssigen Phase verbleibt.

Abhängig von der Wahl des Membran-Trennverfahrens wird die  
20 der ersten Destillationskolonne zugeführte Flüssigkeitsmenge gegenüber dem Stand der Technik um 15% bis 50% reduziert. Entsprechend weniger Energie ist für ein Eindampfen der dort eingebrachten Menge von Nöten.

25 Infolge der erläuterten Maßnahmen kommt es in der ersten Destillationskolonne zu einer Einspeisung eines Produkts mit bereits erhöhter Maischebreikonzentration mit Feststoffen. Trotz des flüssigkeitsreduzierten Zulaufs der ersten Destillationskolonne entspricht die Sumpfkonzentration wie auch die Zusammensetzung des Destillats herkömmlichen  
30 Verfahren, jedoch ist die Konzentration innerhalb der Abtriebssäule höher.

35 Das Destillat der zweiten Destillationskolonne weist einen Ethanolanteil zwischen 75 Gew.% und 95 Gew.% auf. Auch wenn ein relativ großer Wasseranteil im Vergleich mit

herkömmlichen Verfahren, die einen Ethanolanteil von 90 - 95 Gew.% vor einer Enddehydrierung benötigen, noch vorhanden ist, kann in vorteilhafter Weise erfindungsgemäß eine Enddehydrierung mittels eines weiteren

5 Membran-Trennverfahrens erfolgen, insbesondere wiederum mittels eines Membranverfahrens und, wie hier bevorzugt, mittels einer Dampfpermeation. Infolgedessen kann die zweite Destillationskolonne preiswerter ausgebildet und betrieben werden.

10

Zweckmäßigerweise wird für eine Enddehydrierung eine Gruppe parallel geschalteter Membranmodule vorgesehen werden, der das Destillat der zweiten Destillationskolonne (Rektifizierkolonne) bevorzugt über einen Überhitzer 15 zugeführt wird, deren Retentat, hier insbesondere Ethanol hochrein mit einem Anteil von mehr als 99%, insbesondere zwischen 99% und 99,95%, als Endprodukt zur Verfügung steht.

—  
20 Die Trennwirkung der Membranmodule kann erhöht werden, wenn ein kleiner Teil eines das Endprodukt darstellenden Retentats der Membranfiltermodule jeweils einem Membranfiltermodul als Spülstrom der Permeatseite erneut zugeführt und nach dessen Durchströmen mit dem angefallenen Permeat der zweiten Destillationskolonne als ein zweiter Speisestrom wieder 25 zurückgeführt wird.

Der vom Retentat der Membranmodule abgezweigte Spülstrom wird permanent zurückgeführt und senkt permeatseitig den Partialdruck des Wassers, so dass eine weiter verbesserte 30 Retentatreinheit von bis zu 99,95% in wirtschaftlicher Weise erreichbar ist.

Ein solcher Spülprozess kann wie hier bevorzugt durch die 35 Verwendung eines sogenannten internen Sweep-Stroms in Form eines Teilstroms des Retentats realisiert sein, oder

alternativ durch einen externen Sweepstrom, z. B. einen Stickstoffstrom. Gemeinsam ist den beiden Techniken, dass mittels eines zusätzlichen Massestroms das Permeat physisch (konvektiv) ausgetragen wird.

5

Da bevorzugt in den Membranmodulen eine Dampfpermeation stattfindet und das das Endprodukt darstellende Retentat in einer gasförmigen Phase vorliegt, stellt es kein Problem dar, auch den Spülstrom dampfförmig einzubringen. Dies auch vor 10 dem Hintergrund, dass nach einer Drossel das Permeatvakuum greift und damit der Volumenstrom des Sweepstroms stark ansteigt, wodurch eine verbesserte konvektive Gegenstromausschleusung des Permeats erfolgt.

15 Das Permeat der Membranmodule kann zweckmäßigerweise vor einer Einspeisung in die zweite Destillationskolonne durch die Wärme des abgeföhrten Sumpfproduktes der zweiten Destillationskolonne vor einer Einleitung vorgewärmt werden.

Ebenso kann die Wärme des Endproduktes und/oder eines 20 Sumpfprodukts der zweiten Destillationskolonne für eine Vorwärmung des Retentats des Membran-Trennverfahrens des Zulaufs genutzt werden, was mittels üblicher Wärmetauscher regelmäßig erfolgen kann.

25 Vorzugsweise ist auch in dem Zulauf der zweiten Destillationskolonne, zweckmäßigerweise unmittelbar vor einer Einspeisung, ein Wärmetauscher, insbesondere ein Kondensator, vorgesehen für ein Abführen der in der ersten Destillationskolonne für ein Verdampfen der Flüssigkeit 30 eingebrachten, nunmehr überschüssigen Wärme.

Das Verfahren nach der Erfindung wird anhand der Zeichnung näher erläutert, in der lediglich schematisch Prozessabläufe dargestellt sind. In der Zeichnung zeigt:

Fig. 1 einen ersten und

Fig. 2 einen zweiten Prozessablauf.

5 Aus den der Zeichnung anhängenden Tabellen 1 und 2 können weiter, korrespondierend mit den Positionsziffern 1-10 und 31-40, die dort anzutreffenden physikalischen Größen, lediglich beispielhaft, abgelesen werden, wobei sich die Prozesse gem. den Figuren 1 und 2 im Wesentlichen lediglich 10 durch eine unterschiedliche Nutzung der vorhandenen Prozesswärme unterscheiden.

15 Fig. 1 zeigt schematisch eine Vorrichtung für die Destillation bzw. Dehydrierung von Ethanol aus einer Biermaische (Beer Feed) als Zulauf 1.

Die Maische enthält etwa 10 Gew.% Ethanol, 85 Gew.% Wasser und 5% Festkörper bei einer Temperatur von bspw. 20°C. In einer Membran-Trennstation 11 erfolgt eine Trennung in ein 20 Retentat 2 mit einem erhöhten Maischebreianteil und Feststoffen und in ein Permeat 3, einem in einer auschließlich flüssigen Phase vorliegenden Wasser-Ethanol-Fuselölgemisch. Das Retentat 2 mit erhöhter Maischebreikonzentration und Feststoffen wird von einem 25 Wärmetauscher 12 um bspw. 10°C auf 30°C erwärmt der ersten Destillationskolonne 13 oder Stripper zugeführt.

Das flüssige Permeat 3 der Membran-Trennstation 11 des Zulaufs 1 wird direkt einer zweiten Destillationskolonne 14, 30 einer Rektifizierkolonne zugeführt.

Da das in die erste Destillationskolonne 13 eingebrachte Retentat 2 eine erhöhte Maischebreikonzentration aufweist, kann die erste Destillationskolonne 13 effektiv betrieben 35 werden und ist ein vollständiges Verdampfen des Permeats in

der ersten Destillationskolonne 13 nicht von Nöten. Vielmehr erfolgt dort eine Trennung in ein Ethanol-Wassergemisch mit erhöhtem Ethanolanteil, von dem letztlich nur der Ethanolanteil verdampft werden muß, während im Sumpf anfallendes Wasser und Feststoffe als Sumpfprodukt 5 (Stillage) dem Prozess entzogen wird.

Ein Teil des Sumpfproduktes 5 kann in an sich üblicher Weise nach Erwärmung mittels eines Wärmetauschers 15 der ersten 10 Destillationskolonne 13 erneut zugeführt werden.

Das Destillat 4 der ersten Destillationskolonne 13, das einen Ethanolanteil von bspw. 30% aufweist, wird über einen weiteren Wärmetauscher 16 abgezogen und danach mit dem 15 Permeat 3 gemischt. Das Gemisch 6 wird mit bevorzugt konstantem Volumenstrom der zweiten Destillationskolonne 14 zugeführt. Bspw. beträgt bei diesem Gemischs 6 der Ethanolanteil 20 Gew.% und der Wasseranteil 80 Gew.% bei einer Temperatur von 120°C, vgl. auch die Angaben in den 20 Tabellen. Dabei verbleibt das Gemisch 6 bevorzugt in einer flüssigen Phase am Siedepunkt.

Das Destillat 7 der zweiten Destillationskolonne (14) weist beispielhaft bei einer Temperatur von 125°C 85 Gew.% Ethanol 25 und 15 Gew.% Wasser noch auf. Bereits bei ca. 80 Gew.% Ethanol gegenüber nötigen 90 - 95 Gew.% herkömmlicher Verfahren des Destillats 7 der zweiten Destillationskolonne 14 kann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eine 30 Enddehydrierung mittels eines Membrantrennverfahrens erfolgen.

Dazu wird das Destillat 7 der zweiten Destillationskolonne einer Gruppe 17 von hier beispielhaft drei parallel geschalteter Membranmodulen 18,19,20 zugeführt. Das nach der 35 Membranfiltration, insbesondere einer Dampfpermeation

austretende Retentat 9 stellt das Endprodukt dar, nämlich hochreines Ethanol mit lediglich 0,2 Gew.% bishin zu 0,05Gew.% Wasseranteilen. Nach Abkühlung über den Wärmetauscher 12 zur Vorerwärmung des der ersten 5 Destillationskolonne 13 zugeführten Retentats 2 steht das Endprodukt (Product) zur Verfügung.

Die Membranmodule 18-20 können in einer Sweep-Technik betrieben werden, wozu eine gewisse Menge des das Endprodukt 10 darstellenden Retentats 9 jeweils den Membranfiltermodulen 18-20 erneut zurückgeführt wird, die diese als Spülstrom durchströmt und die mit dem angefallenen Permeat als Mischung 10 mit einem Ethanolanteil von bspw. 57,2 Gew.% und einem Wasseranteil von 42,8% in einem Wärmetauscher 21 in einem 15 Vakuum kondensiert und gegebenenfalls über einen Sammelbehälter und von einer nicht dargestellten Pumpe der zweiten Destillationskolonne 14 für eine Aufbereitung zurückgeführt wird. Der Wärmetauscher 21 nutzt hier die Abwärme des Wassers als einziges Sumpfprodukt 8 der zweiten 20 Destillationskolonne 14, das danach auf 30°C bspw. abgekühlt ist.

Bei dem Verfahren nach Figur 2 erfolgt eine Destillation bzw. Dehydrierung von Ethanol aus einer Biermaische (Beer Feed) 25 als Zulauf 31, die in ihrer Zusammensetzung der des ersten Ausführungsbeispiels entspricht.

In einer Membran-Trennstation 41 erfolgt wieder eine Trennung in ein Retentat 32 und ein Permeat 33. Das Retentat 33 wird, 30 über zwei Wärmetauscher 42,43 und/oder einen Kopfkondensator einer ersten Destillationskolonne 44, auf ca. 115°C aufgeheizt, dieser ersten Destillationskolonne 44 zugeführt.

In der ersten Destillationskolonne 44 aufkonzentrierte 35 Biermaische wird als Sumpfprodukt 35 zum Teil über einen

Wärmetauscher 45 der ersten Destillationskolonne 44 zurückgeführt, so dass diese optimal betrieben werden kann (Reboiler). Überschüssiges Sumpfprodukt 35 wird dem Prozess entzogen.

5

Das Permeat 33 sowie das Destillat 34 der ersten Destillationskolonne 44 werden gemeinsam als Gemisch 36 einer zweiten Destillationskolonne 46 zugeführt.

10 Bei der zweiten Destillationskolonne 46 wird ein Teil des aufgereinigten Wassers nach Verdampfen in einem Wärmetauscher 53 unmittelbar der zweiten Destillationskolonne 46 wieder zurückgeführt (Reboiler) und überschüssiges Wasser (WATER) 38 aus der zweiten Destillationskolonne 46 wird über einen

15 Wärmetauscher 42 entfernt. Ein weiterer Teilstrom 55 des aufgereinigten Wassers wird über einen Wärmetauscher 52 verdampft und dient danach als Betriebsmittel der zweiten Destillationskolonne 46. Der Wärmetauscher 52 dient dabei als Reboiler des Teilstroms 55 des aufgereinigten Wassers.

20 Hierbei kondensiert das Destillat 34 der ersten Destillationskolonne 44.

Das Gemisch 36 aus dem Destillat 34 der ersten Kolonne 44 und dem Permeat 33 der Membran-Trennstufe 41 des Zulaufs 31 wird bei hoher Temperatur, jedoch als flüssige Phase nahe an dem Siedepunkt vorliegend, der zweiten Destillationskolonne 46 über einen unmittelbar vor dem Zulauf 56 angeordneten Wärmetauscher 54, insbesondere einem Kondensator, zugeführt. Über den Wärmetauscher 54 kann überschüssige Wärme, entstanden durch die Verdampfung der Flüssigkeit in der ersten Destillationskolonne 44, aus dem Prozess ausgekoppelt und anderweitig zur Verfügung gestellt werden.

Ein Teilstrom 57 des Destillats der zweiten Destillationskolonne 46 wird dieser wieder zurückgeführt

(Reflux), während der Hauptstrom 37 über einen Überhitzer 51 einer Gruppe 47 von Membranmodulen 48-50 zugeführt wird.

Auch die Membranmodule 48-50 werden wieder in einer  
5 Sweep-Technik betrieben, wozu jeweils ein Teilstrom des das  
Endprodukt darstellenden Retentats 39 an die Membranmodule  
48-50 zurückgeführt wird, dieser in der eingangs erläuterten  
Weise die Module durchströmt und als Gemisch 40 mit dem in  
den Membranmodulen 48-50 angefallenen Permeat zu der zweiten  
10 Destillationskolonne 46 rückgeführt wird.

---

## Destillationsverfahren

5

---

### Ansprüche:

1. Verfahren der Destillation, insbesondere von Ethanol aus einer Maische, bei dem ein Zulauf einer ersten Destillationskolonne (Stripper) und ein Destillat der ersten Destillationskolonne einer zweiten Destillationskolonne (Rektifizierkolonne) zugeführt wird, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten und/oder letzten Verfahrensschritt eine Reinigung des Zulaufs (1) und/oder eines Destillats (7) der zweiten Destillationskolonne (14) mittels eines Membran-Trennverfahrens erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Membran-Trennverfahren ein Membranverfahren ist.
- 25 3. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Membranverfahren eine dynamische Cross Flow Membranfiltration ist.
- 30 4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorausgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Permeat (3) des Membran-Trennverfahrens des Zulaufs (1) der zweiten Destillationskolonne (14) zugeführt wird.
- 35 5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Retentat (2)

des Membran-Trennverfahrens des Zulaufs (1) der ersten Destillationskolonne (13) zugeführt wird.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Permeat (3) des Membran-Trennverfahrens des Zulaufs (1) mit dem Destillat (4) der ersten Destillationskolonne (13) als ein Gemisch (6) der zweiten Destillationskolonne (14) zugeführt wird.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Permeat des Membran-Trennverfahrens des Zulaufs und das Destillat der ersten Destillationskolonne jeweils gesondert der zweiten Destillationskolonne zugeführt wird.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Gemisch oder das jeweils gesondert der zweiten Destillationskolonne zugeführte Permeat und/oder das Destillat der ersten Destillationskolonne flüssig am Siedepunkt gehalten ist.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Mengenverhältnis des Retentats (3) zu dem Permeat (2) des Membran-Trennverfahrens des Zulaufs (1) zwischen 1 und 8 liegt.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasseranteil des Permeats (3) des Membran-Trennverfahrens des Zulaufs (1) in der zweiten Destillationskolonne (14) in einer flüssigen Phase verbleibt.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Destillat (7) der zweiten Destillationskolonne (14) einen Ethanolanteil zwischen 75 und 95 Gew.% aufweist.

5

12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Destillat (7) der zweiten Destillationskolonne (14) einer Gruppe (17) parallel geschalteter Membranmodule (18-20) zugeführt wird.

10

13. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Destillat der zweiten Destillationskolonne (46) den Membranmodulen (48-50) über einen Überhitzer (51) zugeführt wird.

15

14. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil eines das Endprodukt darstellenden Retentats (9) der Membranmodule (18-20) jeweils einem Membranmodul (18-20) als Spülstrom der Permeatseite erneut zugeführt wird und nach dessen Durchströmen zusammen mit dem angefallenen Permeat der zweiten Destillationskolonne (14) als Speisestrom (10) wieder zurückgeführt wird.

25

15. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Permeat (10) der Membranmodule (18-20) durch die Wärme des abgeführten Sumpfproduktes (8) der zweiten Destillationskolonne (14) vorgewärmt wird.

30

16. Verfahren nach einem oder mehreren der vorausgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärme des Endproduktes (9) und/oder eines Sumpfprodukts (38) der zweiten Destillationskolonne (46) für eine Vorerwärmung

35

des Retentats (2,32) des Membran-Trennverfahrens des Zulaufs (1,31) genutzt wird.

17. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden  
5 Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Zulauf (56) der zweiten Destillationskolonne (46) einen Wärmetauscher aufweist.
18. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden  
10 Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Destillationskolonne durch zwei voneinander separierte Destillationskolonnen ausgebildet wird.
19. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden  
15 Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Destillat der zweiten Destillationskolonne (46) über einen Überhitzer (51) der Gruppe (47) von Membranmodulen zugeführt wird.

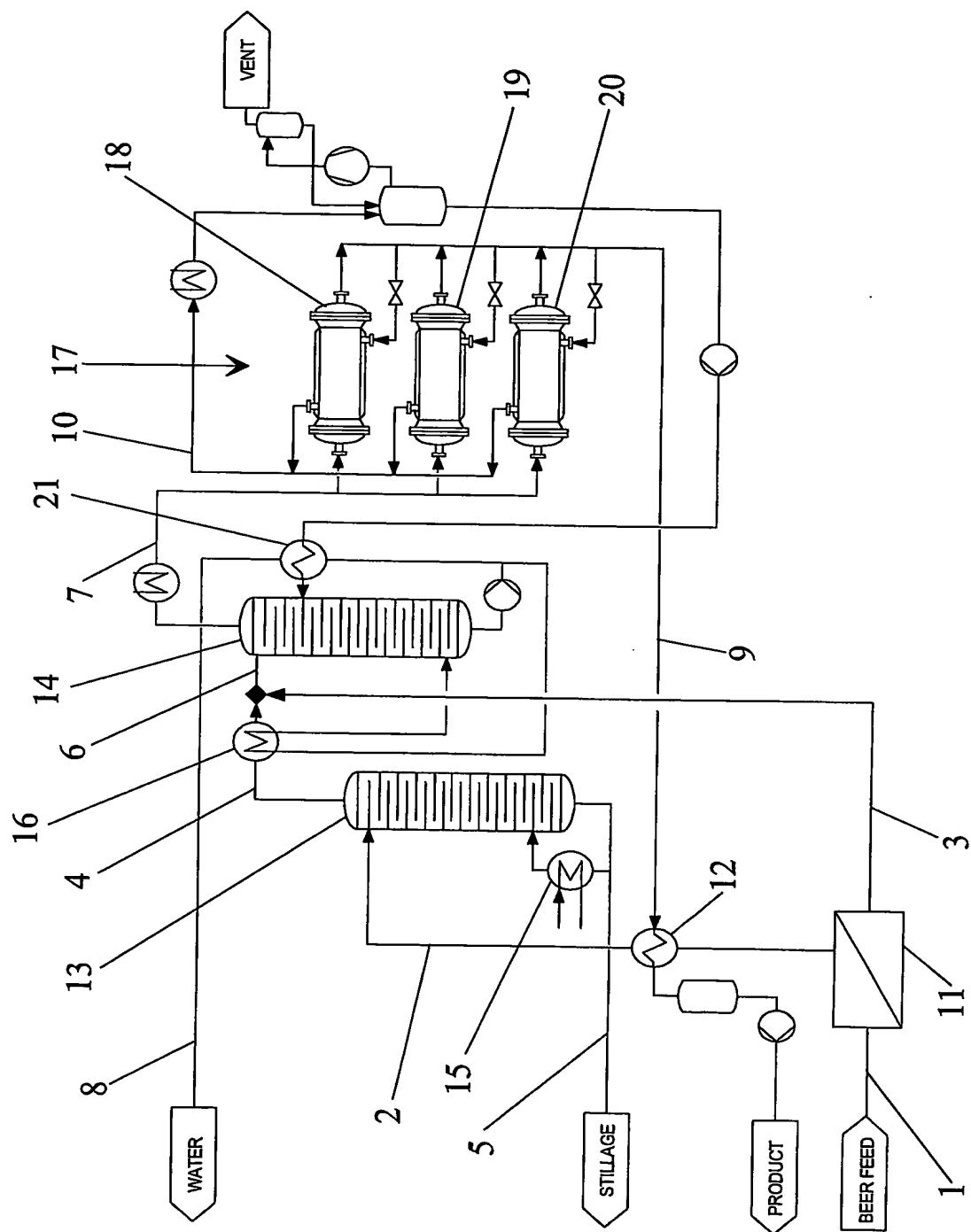


Fig. 1

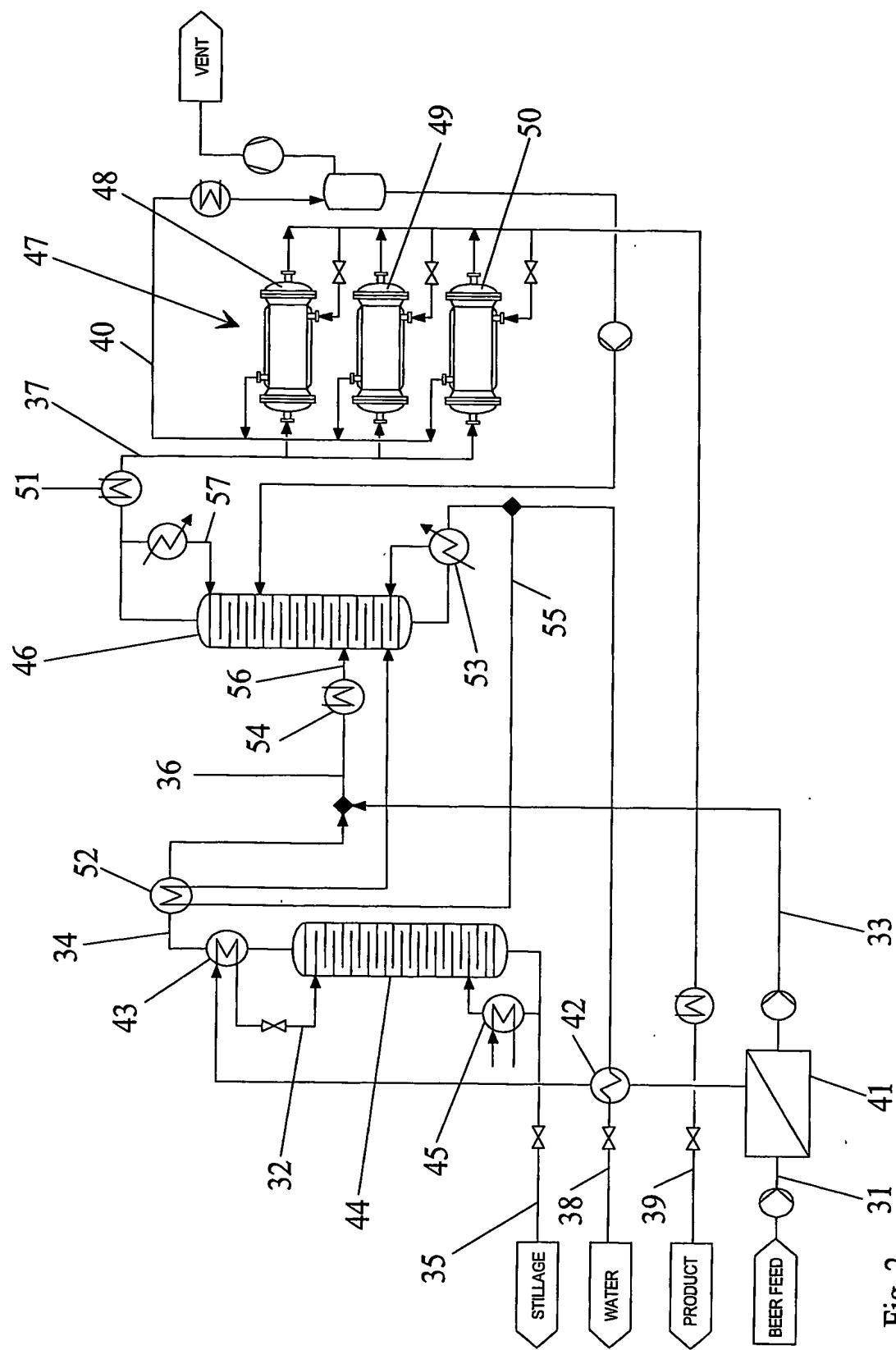


Fig. 2

Tabelle 1

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
VOLUMENSTROM	kg/h	12,000	8,955	3,045	2,955	6,000	6,000	1,842	4,798	1,202	640
ETHANOL	Gew.%	10	9.8	10.5	30	0	20	85	0	99.8	57.2
WASSER	Gew.%	85	83.5	89.5	70	90	80	15	100	0.2	42.8
MAISCHE	Gew.%	5	6.7	0	0	10	0	0	0	0	0
DRUCK	barA	1.013	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	1.013	1.013	0.1
TEMPERATUR	°C	20	30	30	120	120	120	125	30	25	120

Tabelle 2

		31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
VOLUMENSTROM	kg/h	12,000	8,955	3,045	2,955	6,000	6,000	1,842	4,798	1,202	640
ETHANOL	Gew.%	10	9.8	10.5	30	0	20	85	0	99.8	57.2
WASSER	Gew.%	85	83.5	89.5	70	90	80	15	100	0.2	42.8
MAISCHE	Gew.%	5	6.7	0	0	10	0	0	0	0	0
DRUCK	barA	1.013	3	3	1.013	3	3	1.013	1.013	0.1	0.1
TEMPERATUR	°C	20	115	30	120	30	120	125	50	30	120

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE2004/000867

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 B01D3/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 B01D C12G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 43 02 030 C (INST UMWELTTECHNOLOGIE UND UMW) 17 March 1994 (1994-03-17) the whole document	1,2,11, 17
P,X	US 2004/000473 A1 (GEHRKE HELMUT ET AL) 1 January 2004 (2004-01-01) abstract; figures 1,4,5 paragraph '0037! - paragraph '0040!	1,2,11
X	DE 41 37 572 C (DEINHARD & CO) 20 August 1992 (1992-08-20) abstract; figures column 3, line 17 - line 60	1,2

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 September 2004

Date of mailing of the international search report

23/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lapeyrere, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE2004/000867

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 143 526 A (KALYANI VINAY J ET AL) 1 September 1992 (1992-09-01) abstract; figures 7,9,13,15,17 column 1, line 60 - column 2, line 22 column 23, line 1 - line 10 column 26, line 10 - line 17 column 27, line 64 - column 28, line 15 column 29, line 51 - line 64 -----	1-19
A	US 5 480 665 A (SMITH CLARK R) 2 January 1996 (1996-01-02) abstract; figure 3 column 5, line 61 - column 6, line 52 -----	1-19
A	FR 2 743 069 A (PROCEDES ET SERVICES PROSER) 4 July 1997 (1997-07-04) the whole document -----	1-19
A	WO 01/10540 A (HANSEN PREBEN BOEJE ; JENSEN JENS PETER (DK); MOELLER HANNE ELLEN (DK)) 15 February 2001 (2001-02-15) page 3, line 15 - line 26 -----	3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE2004/000867

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE 4302030	C	17-03-1994	DE	4302030 C1	17-03-1994
US 2004000473	A1	01-01-2004	NONE		
DE 4137572	C	20-08-1992	DE	4137572 C1	20-08-1992
US 5143526	A	01-09-1992	US	4933198 A	12-06-1990
			US	5013436 A	07-05-1991
			US	5013447 A	07-05-1991
			US	4778688 A	18-10-1988
			AU	5102490 A	13-08-1990
			NZ	232088 A	27-08-1991
			WO	9008183 A1	26-07-1990
			AU	6474186 A	05-05-1987
			CA	1272146 A1	31-07-1990
			DK	296187 A	11-08-1987
			EP	0242384 A1	28-10-1987
			ES	2002658 A6	16-09-1988
			ES	2007248 A6	01-06-1989
			ES	2007516 A6	16-06-1989
			ES	2007249 A6	01-06-1989
			ES	2007517 A6	16-06-1989
			JP	63501763 T	21-07-1988
			WO	8702380 A1	23-04-1987
			US	4816407 A	28-03-1989
US 5480665	A	02-01-1996	AT	171390 T	15-10-1998
			AU	661912 B2	10-08-1995
			AU	4231993 A	13-12-1993
			BG	62318 B1	31-08-1999
			BG	99165 A	28-08-1995
			CA	2135305 A1	25-11-1993
			DE	69321229 D1	29-10-1998
			DE	69321229 T2	18-02-1999
			DK	639105 T3	14-06-1999
			EP	0639105 A1	22-02-1995
			ES	2123053 T3	01-01-1999
			HU	70805 A2	28-11-1995
			WO	9323151 A1	25-11-1993
			ZA	9303213 A	14-06-1994
FR 2743069	A	04-07-1997	FR	2743069 A1	04-07-1997
WO 0110540	A	15-02-2001	AU	6426800 A	05-03-2001
			BR	0012993 A	18-06-2002
			CA	2378335 A1	15-02-2001
			WO	0110540 A2	15-02-2001
			EP	1229996 A2	14-08-2002
			JP	2003506206 T	18-02-2003

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/DE2004/000867

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01D3/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B01D C12G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 43 02 030 C (INST UMWELTTECHNOLOGIE UND UMW) 17. März 1994 (1994-03-17) das ganze Dokument	1, 2, 11, 17
P, X	US 2004/000473 A1 (GEHRKE HELMUT ET AL) 1. Januar 2004 (2004-01-01) Zusammenfassung; Abbildungen 1, 4, 5 Absatz '0037! - Absatz '0040!	1, 2, 11
X	DE 41 37 572 C (DEINHARD & CO) 20. August 1992 (1992-08-20) Zusammenfassung; Abbildungen Spalte 3, Zeile 17 - Zeile 60	1, 2
	-/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. September 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/09/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lapeyrere, J

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/000867

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 143 526 A (KALYANI VINAY J ET AL) 1. September 1992 (1992-09-01) Zusammenfassung; Abbildungen 7,9,13,15,17 Spalte 1, Zeile 60 – Spalte 2, Zeile 22 Spalte 23, Zeile 1 – Zeile 10 Spalte 26, Zeile 10 – Zeile 17 Spalte 27, Zeile 64 – Spalte 28, Zeile 15 Spalte 29, Zeile 51 – Zeile 64 -----	1-19
A	US 5 480 665 A (SMITH CLARK R) 2. Januar 1996 (1996-01-02) Zusammenfassung; Abbildung 3 Spalte 5, Zeile 61 – Spalte 6, Zeile 52 -----	1-19
A	FR 2 743 069 A (PROCEDES ET SERVICES PROSER) 4. Juli 1997 (1997-07-04) das ganze Dokument -----	1-19
A	WO 01/10540 A (HANSEN PREBEN BOEJE ; JENSEN JENS PETER (DK); MOELLER HANNE ELLEN (DK)) 15. Februar 2001 (2001-02-15) Seite 3, Zeile 15 – Zeile 26 -----	3

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 4302030	C	17-03-1994	DE	4302030 C1		17-03-1994
US 2004000473	A1	01-01-2004	KEINE			
DE 4137572	C	20-08-1992	DE	4137572 C1		20-08-1992
US 5143526	A	01-09-1992	US	4933198 A	12-06-1990	
			US	5013436 A	07-05-1991	
			US	5013447 A	07-05-1991	
			US	4778688 A	18-10-1988	
			AU	5102490 A	13-08-1990	
			NZ	232088 A	27-08-1991	
			WO	9008183 A1	26-07-1990	
			AU	6474186 A	05-05-1987	
			CA	1272146 A1	31-07-1990	
			DK	296187 A	11-08-1987	
			EP	0242384 A1	28-10-1987	
			ES	2002658 A6	16-09-1988	
			ES	2007248 A6	01-06-1989	
			ES	2007516 A6	16-06-1989	
			ES	2007249 A6	01-06-1989	
			ES	2007517 A6	16-06-1989	
			JP	63501763 T	21-07-1988	
			WO	8702380 A1	23-04-1987	
			US	4816407 A	28-03-1989	
US 5480665	A	02-01-1996	AT	171390 T	15-10-1998	
			AU	661912 B2	10-08-1995	
			AU	4231993 A	13-12-1993	
			BG	62318 B1	31-08-1999	
			BG	99165 A	28-08-1995	
			CA	2135305 A1	25-11-1993	
			DE	69321229 D1	29-10-1998	
			DE	69321229 T2	18-02-1999	
			DK	639105 T3	14-06-1999	
			EP	0639105 A1	22-02-1995	
			ES	2123053 T3	01-01-1999	
			HU	70805 A2	28-11-1995	
			WO	9323151 A1	25-11-1993	
			ZA	9303213 A	14-06-1994	
FR 2743069	A	04-07-1997	FR	2743069 A1	04-07-1997	
WO 0110540	A	15-02-2001	AU	6426800 A	05-03-2001	
			BR	0012993 A	18-06-2002	
			CA	2378335 A1	15-02-2001	
			WO	0110540 A2	15-02-2001	
			EP	1229996 A2	14-08-2002	
			JP	2003506206 T	18-02-2003	